

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ И БОРОМ

Методом химического осаждения из газовой фазы синтезированы многостенные нелегированные, легированные азотом и бором углеродные нанотрубки. На основе анализа изображений, полученных методом электростатической силовой микроскопии при различных значениях напряжения на зонде, определена величина внешней контактной разности потенциалов между зондом и индивидуальными углеродными нанотрубками. Используя полученное значение контактной разности потенциалов, рассчитаны работы выхода электрона для нелегированных, легированных азотом и бором нанотрубок, которые составили 4,7; 4,6 и 5,75 эВ соответственно.

Ключевые слова: легированные углеродные нанотрубки, электростатическая силовая микроскопия, контактная разность потенциалов, работа выхода электрона.

Введение. Углеродные нанотрубки (УНТ) — это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров. Обладая уникальными механическими и электронными свойствами, УНТ представляют чрезвычайный интерес для современных высоких технологий, поэтому они стали одним из наиболее исследуемых объектов в современной науке [1].

Важным направлением изучения УНТ является разработка различных методик получения нанотрубок с заданными параметрами. Легирование УНТ донорными или акцепторными примесями относится к известным способам управления свойствами нанотрубок [2].

Легирование углеродных нанотрубок представляет из себя более многосторонний процесс, чем легирование материалов обычной размерности. При легировании УНТ выделяют три основных механизма взаимодействия примесных атомов с нанотрубками [3]:

1) атомы примесей встраиваются между трубок в пучке;

2) примеси находятся внутри нанотрубки — это могут быть уже не отдельные атомы, а целые кристаллические структуры;

3) легирующие атомы замещают атомы углерода в кристаллической структуре стенок нанотрубки.

Размеры атомов бора и азота близки к размеру атомов углерода, следовательно, они могут быть встроены в графитовые слои УНТ. В работе [4] показано, что легирование углеродных нанотрубок

азотом или бором может быть использовано для изменения диаметра нанотрубок и плотности дефектов в них, а также воздействия на их стойкость к окислению. При этом бор действует как легирующая примесь р-типа, азот — как примесь п-типа. Кроме того, бор увеличивает стойкость УНТ к окислению, а азот уменьшает ее.

У легированных азотом УНТ наблюдается увеличение уровня Ферми с ростом концентрации азота, что обусловлено увеличением концентрации электронов, поставляемых атомами азота при встраивании в стенки нанотрубок [5]. Обратная ситуация наблюдается при легировании УНТ атомами бора — уровень Ферми понижается.

Работа выхода электрона — важный параметр, характеризующий эмиссионные свойства углеродных нанотрубок [6]. Работа выхода в УНТ может зависеть от их диаметра, числа стенок, хиральности и быть различной на концах нанотрубок и их боковых стенках. Прямые измерения величины данного параметра на массивах УНТ традиционными методами дают значительный разброс значений, который обусловлен различием электронной структуры и геометрии отдельных УНТ.

Высокоразрешающий метод электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) позволяет определять работу выхода электрона в индивидуальных УНТ [7]. Напрямую ЭСМ позволяет получить значение контактной разности потенциалов (КРП) между зондом и поверхностью образца. Выполнив калибровку работы выхода электрона из материала зонда, полученная величина КРП позволяет

рассчитать абсолютное значение работы выхода из УНТ.

Целью настоящей работы является изучение влияния легирования азотом и бором на величину работы выхода электрона в индивидуальных многостенных углеродных нанотрубках.

Материалы и методы. Многостенные нелегированные и легированные азотом (N-УНТ) и бором (B-УНТ) углеродные нанотрубки синтезировались методом химического газофазного осаждения на установке CVD-4 (ИНХ СО РАН, Россия). Рост УНТ происходил в результате пиролиза паров толуола (для нелегированных нанотрубок), ацетонитрила (для легированных азотом) и смеси диэтилового, борноэтилового и диметилового эфира этиленгликоля (для легированных бором) при 850 °С. В каче-

стве источника катализатора Fe использовался ферроцен, добавляемый в прекурсоры в соотношении (100:2). В результате синтеза на подложках SiO₂/Si формировался плотный слой вертикально расположенных УНТ.

Структура и состав синтезированных УНТ характеризовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). ПЭМ изображения УНТ были получены с помощью микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония) в Омском региональном центре коллективного пользования СО РАН. Регистрация РФЭС спектров слоев УНТ проводилась посредством аналитического комплекса Surface Science Center (Riber, Франция) с использованием Al Kα излучения в ОНЦ СО РАН.

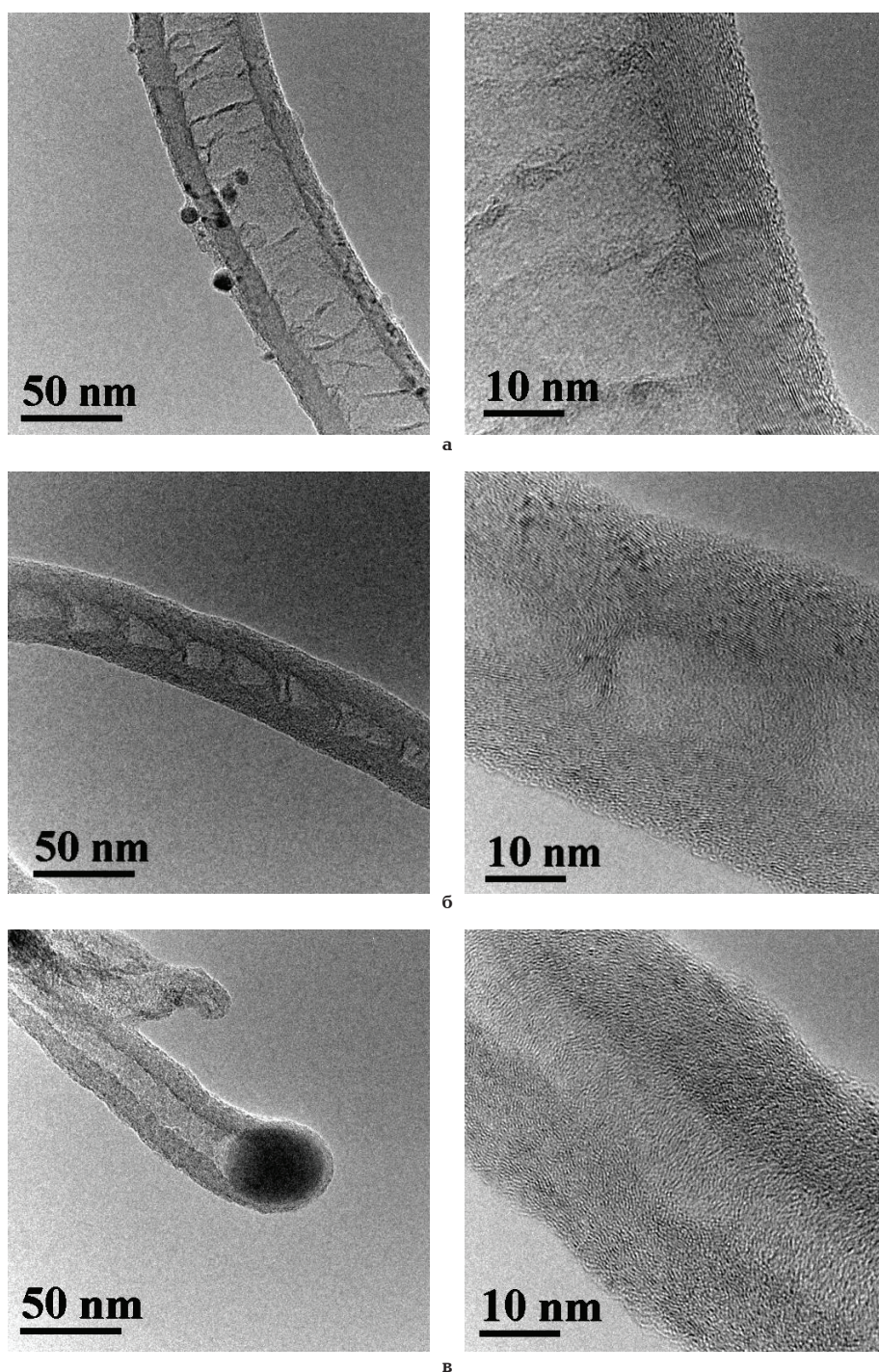


Рис. 1. ПЭМ изображения нелегированной (а), легированной азотом (б) и бором (в) УНТ

Таблица 1

Элементный состав легированных УНТ

Образец	Содержание элементов, ат. %			
	[C]	[O]	[N]	[B]
N-УНТ	91,0	6,7	2,3	–
B-УНТ	73,0	21,5	–	5,5

Образцами для измерений методом электростатической силовой микроскопии служили УНТ, осажденные на термически выращенный слой SiO_2 толщиной 140 нм на пластине $\text{p}^+\text{-Si}$ с удельным

сопротивлением 0,003 Ом·см. УНТ высаживались на подложку SiO_2/Si из суспензии, полученной путем ультразвукового диспергирования слоев УНТ в дихлорметане в течение 1 часа. ЭСМ измерения выполнялись на атомно-силовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research, США) в Омском региональном центре коллективного пользования СО РАН. Измерения проводились в атмосфере сухого азота, при постоянном электрическом смещении на зонде в диапазоне $-5..+5$ В и высоте подъема зонда над образцом на втором проходе 50 нм. ЭСМ сигналом является сдвиг фазы колебаний кантилевера. Из-за особенностей установления начальной фазы колебаний, увеличение сдвига фазы колебаний кантилевера соответствует действию сил притяжения. В работе использовались кремниевые кантилеверы

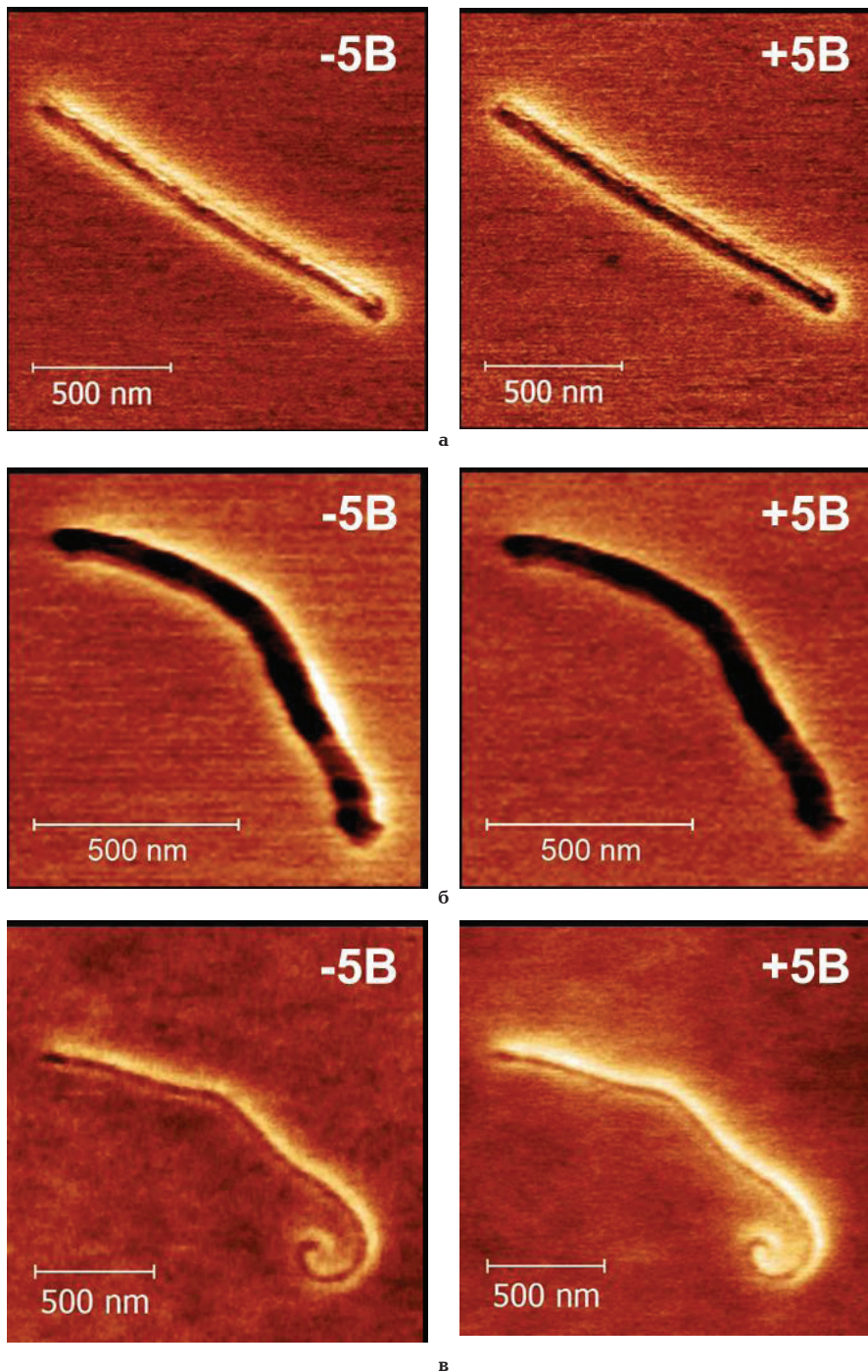


Рис. 2. Контраст ЭСМ изображений нелегированных (а) и легированных азотом (б) и бором (в) УНТ при напряжениях на зонде -5 и $+5$ В

ASYELEC-01 (Asylum Research, США) с Ir покрытием, с резонансной частотой ~70 кГц и радиусом закругления зонда ~35 нм.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены разномасштабные ПЭМ изображения трех типов синтезированных УНТ. Для структуры нелегированной УНТ характерны упорядоченные слои. При легировании нанотрубок азотом наблюдается бамбукообразная структура, которая является следствием встраивания примеси в стенки нанотрубки. Для УНТ, легированной бором, видно, что структура стенок сильно нарушена, что согласуется с результатами работы [8].

На основе измеренных РФЭ спектров легированных образцов УНТ был проведен количественный анализ содержания элементов, результаты которого представлены в табл. 1. Концентрация примеси в азотлегированных УНТ составила 2,3 ат.%, а в борлегированных УНТ достигает 5,5 ат.%.

На рис. 2 продемонстрирован характерный контраст ЭСМ изображений нелегированных, а также легированных азотом и бором УНТ. Контраст полученных ЭСМ изображений демонстрирует проводящий характер УНТ [9]. Светлый ореол вокруг УНТ обусловлен дополнительным к емкостной связи «зонд-подложка» электростатическим взаимодействием зонда с нанотрубкой благодаря наличию в ней свободных носителей заряда. Темный контраст от нанотрубки внутри ореола связан с частичным экранированием проводящей нанотрубкой емкостной связи «зонд-подложка» при нахождении зонда непосредственно над трубкой.

В сравнении с нелегированными УНТ, легированные нанотрубки отличаются по яркости светлого контраста при двух полярностях напряжения на зонде. Видно, что в случае с УНТ, легированными азотом, светлый контраст наиболее сильный при напряжении -5 В. В случае же с нанотрубками, легированными бором, светлый контраст ярче при напряжении $+5$ В.

Форма поперечного профиля ЭСМ-сигнала нанотрубки имеет М-образный вид (рис. 3): возрастание сигнала вокруг УНТ обусловлено электростатическим взаимодействием зонда с нанотрубкой; уменьшение ЭСМ-сигнала в центре профиля связано с экранированием проводящей нанотрубкой емкостной связи «зонд-подложка».

Как правило, по сравнению с исходными нелегированными УНТ, легированные УНТ характеризуются большей величиной ЭСМ сигнала и меньшей глубиной падения сигнала в центре профиля, что свидетельствует об их более высокой проводимости.

На основе определения величины ЭСМ сигнала $\Delta\Phi$ по профилю ЭСМ изображения были построены зависимости величины $\text{tg}(\Delta\Phi)$ от напряжения на зонде (рис. 4). Полученные зависимости имеют параболический вид, что соответствует уравнению, связывающему ЭСМ сигнал с величиной напряжения на зонде

$$\text{tg}\Delta\Phi \sim \frac{d^2C}{dh^2} U^2,$$

где $\frac{d^2C}{dh^2}$ — вторая производная емкости системы «зонд-УНТ» по высоте.

По положению минимума зависимости $\text{tg}(\Delta\Phi)$ от напряжения была определена внешняя контактная разность потенциалов между зондом и УНТ.

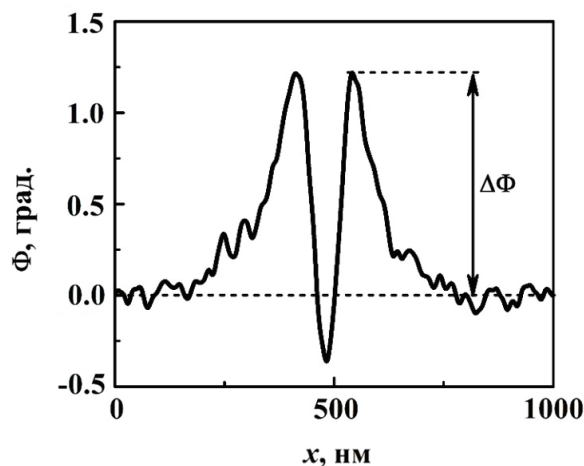


Рис. 3. Усредненный вдоль нанотрубки профиль поперечного сечения ЭСМ изображения УНТ

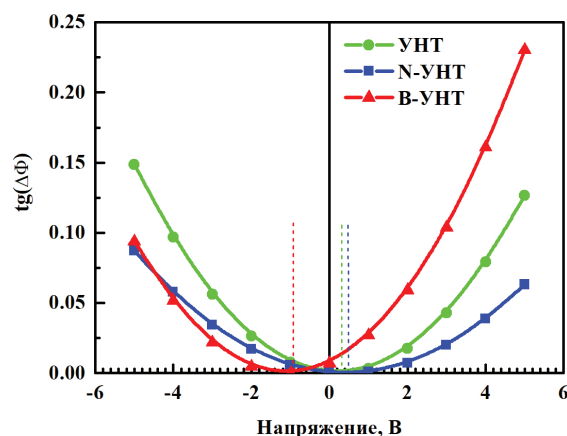


Рис. 4. Характерный вид зависимости величины ЭСМ сигнала от приложенного к зонду напряжения для нелегированной, легированных азотом и бором УНТ (пунктирными вертикальными линиями показаны положения минимума зависимости)

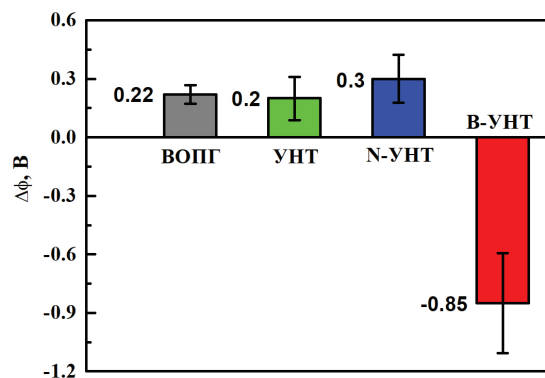


Рис. 5. Статистические данные (среднее значение и разброс) по величине контактной разности потенциалов для ВОПГ, нелегированных, легированных азотом и бором УНТ

На рис. 5 представлены средние значения (показаны цифрами) и разброс значений КРП для значительного количества УНТ (не менее 10 штук каждого типа). Здесь же показаны обобщенные результаты многочисленных (более 20) измерений КРП на об-

Таблица 2

Экспериментальные значения работы выхода электрона для нелегированных, легированных азотом и бором УНТ, материала зонда и ВОПГ

Образец	Работа выхода, эВ
УНТ	4,7±0,1
N-УНТ	4,6±0,1
B-УНТ	5,75±0,3
Зонд	4,9±0,1
ВОПГ (по данным РФЭС)	4,68±0,1

разце высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Отметим близость средних значений КРП для ВОПГ и нелегированных УНТ.

Измерение методом ЭСМ внешней контактной разности потенциалов между зондом и УНТ позволяет определить работу выхода электрона из индивидуальной УНТ. Для этого по величине КРП для ВОПГ была откалибрована работа выхода из материала зонда, которая составила 4,9 эВ. Для калибровки было использовано значение работы выхода из ВОПГ, полученное методом РФЭС [7].

В табл. 2 приведены значения работы выхода электрона для нелегированных и легированных азотом и бором УНТ. Здесь также приведены значения работы выхода для зонда и ВОПГ. Полученные данные согласуются с результатами для легированных УНТ с большей концентрацией азота и бора [10].

Возможность достижения высокого пространственного разрешения (порядка размеров УНТ) при измерении КРП методом ЭСМ связана с тем, что ЭСМ сигнал пропорционален градиенту электростатических сил, основной вклад в который дает именно емкостная связь «образец – вершина зонда».

Уменьшение работы выхода в легированных азотом УНТ связано с ростом уровня Ферми благодаря дополнительным электронам, поставляемым в зону проводимости атомами азота. В случае же с легированными бором УНТ уровень Ферми снижается вследствие введения в УНТ дырок, поскольку бор является акцепторной примесью [11].

Заключение. Методом химического осаждения из газовой фазы синтезируются многостенные нелегированные, легированные азотом и бором УНТ. Содержание азота и бора в легированных нанотрубках составило 2,3 и 5,5 ат.% соответственно. При анализе особенностей контраста ЭСМ изображений индивидуальных нанотрубок обнаружено, что для УНТ, легированных азотом, характерно усиление контраста при отрицательном смещении на зонде, а для УНТ, легированных бором, усиление контраста происходит при положительном смещении на зонде. По измеренной величине внешней контактной разности потенциалов между зондом и индивидуальными нанотрубками определены работы выхода электрона для нелегированных, легированных азотом и бором УНТ, которые составили в среднем 4,7; 4,6 и 5,75 эВ соответственно. Изменение работы выхода электрона в легированных УНТ является результатом сдвига уровня Ферми вслед-

ствие введения дополнительных носителей заряда легирующими атомами, электронов — атомами азота и дырок — атомами бора.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Авторы статьи выражают благодарность Несову С. Н. за помощь в измерениях методом РФЭС и Князеву Е. В. за помощь в измерениях методом ПЭМ.

Библиографический список

- Gupta N., Gupta S. M., Sharma S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications // *Carbon Lett.* 2019. Vol. 29 (5). P. 419–447. DOI: 10.1007/s42823-019-00068-2.
- Terrones M., Filho A. G. S., Rao A. M. Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications // *Topics in Applied Physics*. Vol. 111. Carbon Nanotubes / Eds.: A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. P. 531–566.
- Гребенюков В. В. Электродуговой синтез одностенных углеродных нанотрубок в присутствии азота и бора и исследование их свойств: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2013. 23 с.
- Koos A. A., Dillon F., Obratsova E. A. [et al.]. Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2010. Vol. 48, Issue 11. P. 3033–3041. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.04.026.
- Adjizian J.-J., Leghrib R., Koos A. A. [et al.]. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection // *Carbon*. 2014. Vol. 66. P. 662–673. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.064.
- Елецкий А. В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук*. 2010. Т. 180, № 9. С. 898–930.
- Davletkildiev N. A., Stetsko D. V., Bolotov V. V. [et al.]. Determination of work function in the individual carbon nanotubes using electrostatic force microscopy // *Materials Letters*. 2015. Vol. 161. P. 534–537. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.045.
- Nicholls R. J., Aslam Z., Sarahan M. C. [et al.]. Boron-mediated nanotube morphologies // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6 (9). P. 7800–7805. DOI: 10.1021/nn301770b.
- Болотов В. В., Давлеткильдеев Н. А., Стецько Д. В. [и др.]. Особенности контраста изображений легированных углеродных нанотрубок в электростатической силовой микроскопии // *Письма в Журнал технической физики*. 2014. Т. 40, вып. 21. С. 64–70.
- Соколов Д. В., Давлеткильдеев Н. А., Лобов И. А. Применение методов сканирующей зондовой микроскопии для определения электрофизических параметров индивидуальных многостенных углеродных нанотрубок // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 114–117. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-114-117.
- Jana D., Sun C.-L., Chen L.-C. [et al.]. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes // *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 58, Issue 5. P. 565–635. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.003.

ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ Надим Анварович, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия),

старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6152-0060

ORCID: 0000-0002-5591-6118

AuthorID (SCOPUS): 6507151568

ResearcherID: J-4322-2013

СОКОЛОВ Денис Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (SCOPUS): 57193716614

ORCID: 0000-0002-8120-6638

ResearcherID: AAE-3053-2019

МОСУР Евгений Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

ORCID: 0000-0003-4890-0297

ЛОБОВ Иван Андреевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 4327-6797

ORCID: 0000-0003-2527-1715

Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

Для цитирования

Давлеткильдеев Н. А., Мосур Е. Ю., Соколов Д. В., Лобов И. А. Работа выхода электрона в индивидуальных многостенных углеродных нанотрубках, легированных азотом и бором // Омский научный вестник. 2020. № 6 (174). С. 87–92. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-174-87-92.

Статья поступила в редакцию 30.10.2020 г.

© Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов, Е. Ю. Мосур,
И. А. Лобов